

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 7 6 4 5

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 12 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16	A		
H 0 1 G	4/252			
	4/12	3 6 1		
		9174 - 5 E	H 0 1 G	1/14 V
審査請求	未請求	請求項の数 5	OL	(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 137200

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 6 月 20 日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号

(72) 発明者 眞田 智毅

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 導電性ペーストおよび積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【目的】 積層セラミックコンデンサの外部電極として用いたときに、外部電極の接着強度が強く、耐熱衝撃性に優れた、さらに回路基板に実装した後の基板曲げに強い積層セラミックコンデンサを得ることができる導電性ペースト、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供する。

【構成】 積層セラミックコンデンサの外部電極として用いる導電性ペーストにおいて、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 からなり、かつ、 Bi_2O_3 の割合が 4.0 ~ 30.2 重量% であるガラスフリットを含有する。そして、積層セラミックコンデンサは、外部電極中に上記ガラスフリットを含有する。

(2)

特開平8-7645

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層セラミックコンデンサの外部電極として用いる導電性ペーストにおいて、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 からなり、かつ、 Bi_2O_3 の割合が4.0～30.2重量%であるガラスフリットを含有することを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 ガラスフリット中に含まれる不純物としての ZnO の量は0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。

【請求項3】 誘電体セラミックス層を介して配置された内部電極層と該内部電極層につながる外部電極とからなる積層セラミックコンデンサにおいて、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 からなり、かつ、 Bi_2O_3 の割合が4.0～30.2重量%であるガラスフリットを前記外部電極が含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 ガラスフリット中に含まれる不純物としての ZnO の量は0.1重量%以下であることを特徴とする請求項3記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 積層セラミックコンデンサは、その誘電体セラミック層が酸化鉛を含有したものであることを特徴とする請求項3または請求項4記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、積層セラミックコンデンサの外部電極の形成に用いる導電性ペースト、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、積層セラミックコンデンサの外部電極は、以下の方法で形成されている。即ち、まず、 Ag 等の導電成分の粉末とガラスフリットの粉末を、樹脂を有機溶剤に溶解した有機ビヒクルに分散させて導電性ペーストを得る。その後、この導電性ペーストを積層セラミックコンデンサ素体に塗布し乾燥後、焼付けて有機物を除去し、導電成分とガラスフリットからなる導電性被膜を形成する。

【0003】 その後、この導電性被膜の表面に Ni めっき、 Sn またははんだめっきを順次形成して外部電極とする。この場合、導電性ペースト中のガラスフリットとしては鉛系、亜鉛系、珪酸系等が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の外部電極においては、めっき工程でめっき液が積層セラミックコンデンサ素体へ侵入するためと考えられる不具合が、たびたび発生していた。つまり、積層セラミックコンデンサの外部電極の接着強度の低下、回路基板に実装した後の耐基板曲げ強度の低下、熱衝撃によるセラミックの外部電極取付け部分のクラック等である。

2

【0005】 このため、導電性ペースト中のガラスフリットの量を増やすことや、化学的に安定な高融点のガラスフリットを用いることで、積層セラミックコンデンサ素体へのめっき液の侵入を防ぐことが検討されてきた。

【0006】 しかし、ガラスフリットの量を増やしたり、高融点のガラスフリットを用いる場合、外部電極を焼付ける時にセラミックにクラックが発生したり、めっきの時にめっき付性が悪くなるという問題点が発生していた。

10 【0007】 とくに、小型高容量でバイアス特性が優れた、酸化鉛系原料を用いたセラミックコンデンサにおいて、そのセラミックはガラスフリットとの反応性が高い。このため、高温で外部電極を焼付けすると、反応によりセラミックそのものの特性を損なわれ、めっき液が侵入しやすくなってコンデンサの特性が劣化するという問題点を有していた。

【0008】 そこで、本発明の目的は、積層セラミックコンデンサの外部電極として用いたときに、外部電極の接着強度が強く、耐熱衝撃性に優れた、さらに回路基板に実装した後の基板曲げに強い積層セラミックコンデンサを得ることができる導電性ペースト、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサの外部電極として用いる導電性ペーストにおいて、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 からなり、かつ、 Bi_2O_3 の割合が4.0～30.2重量%であるガラスフリットを含有することを特徴とする。

30

【0010】 また、本発明の積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミックス層を介して配置された内部電極層と該内部電極層につながる外部電極とからなる積層セラミックコンデンサにおいて、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 からなり、かつ、 Bi_2O_3 の割合が4.0～30.2重量%であるガラスフリットを前記外部電極が含有することを特徴とする。

【0011】 さらに、ガラスフリット中に含まれる不純物としての ZnO の量は0.1重量%以下であることを特徴とするそして、積層セラミックコンデンサとしては、その誘電体セラミック層が酸化鉛を含有したものである場合が特に好ましい。

【0012】

【作用】 本発明の導電性ペーストを積層セラミックコンデンサ素体に焼付けた場合、導電性ペースト中のガラスフリットとセラミック、特に酸化鉛を含有するセラミックとの反応が抑えられる。したがって、積層セラミックコンデンサ素体が反応によって過度に変質して本来の特性を失ったり、めっき液が侵入しやすくなることがない。

50

(3)

特開平 8-7645

3

4

【0013】

【実施例】以下、本発明の導電性ペーストおよびそれを用いた積層セラミックコンデンサについて説明する。

【0014】まず、表1に示すガラスフリット11種類を以下の通り作製した。即ち、表1に示す組成比率のガラスフリットとなるように、その出発原料のPb

、 O_2 、 H_2BO_3 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Bi^*

* O_2 と不純物としての ZnO を混合し、高温で溶融させた後、急冷してガラス化した。その後、得られたガラスを粉砕してガラスフリットを得た。なお、表1において、*印は本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0015】

【表1】

試料 No.	ガラスフリット組成 (wt%)					
	PbO	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Bi_2O_3	ZnO
* 1	82.5	11.0	5.5	1.0	0	0
* 2	78.8	10.4	5.2	4.0	1.6	0
3	71.0	10.0	5.0	10.0	4.0	0
4	63.1	11.0	4.9	12.5	8.5	0
5	59.2	8.8	4.0	11.8	16.2	0
6	64.2	9.5	4.2	10.8	21.9	0
7	51.1	8.9	4.0	10.2	23.8	0
8	47.6	8.4	3.8	10.0	30.2	0
* 9	43.1	7.4	3.0	8.2	38.3	0
* 10	59.7	10.4	4.6	11.9	12.3	1.1
* 11	58.3	8.9	4.4	13.1	11.0	4.3

【0016】次に、このガラスフリット毎に、11種類の導電性ペーストを作製した。即ち、Ag粉末66重量%、ガラスフリット5重量%、エチルセルロース樹脂をブチルセロソルブに溶解した有機ビヒクル29重量%を混合し、三本ロールで混練、分散して導電性ペーストを作製した。

【0017】一方、95Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -5PbTi O_3 を誘電体主成分とし、Ag/Pdを内部電極とする積層セラミックコンデンサ素体(寸法、3.2×1.6×1.0mm)を、あらかじめ準備しておいた。

【0018】次に、積層セラミックコンデンサ素体の内部電極が露出した端部に、上記導電性ペーストを塗布、乾燥後、大気中630℃で焼付けて導電性被膜を形成した。その後、この導電性被膜の表面にNiめっきを施し、さらにその上にSn-Pbめっきを施して外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0019】次に、以上作製した積層セラミックコンデンサについて、基板曲げ強度試験、外部電極の接着強度試験および熱衝撃試験を行なった。

【0020】基板曲げ強度試験は、JIS C 642 9 附属書2に準じて行なった。即ち、まず、ガラス布基材エポキシ樹脂からなる厚み1.6mmの銅張積層板に、作製した積層セラミックコンデンサをはんだ付けた。その後、積層セラミックコンデンサを取り付けた面の反対側より加圧棒で押してこの銅張積層板をたわませ、積層セラミックコンデンサが破損し始める銅張積層板のたわみ量を基板曲げ強度の値とした。

【0021】外部電極の接着強度試験は、積層セラミックコンデンサの両外部電極の端部にリード線をはんだ付けた後、両リード線をアキシャル方向に定速で引張

り、その破壊強度を外部電極の接着強度とした。

【0022】熱衝撃試験は、室温25℃において325℃に保持した高温溶融はんだ中に、積層セラミックコンデンサを3秒間浸漬した後、クラックの発生有無を確認した。

【0023】図1に、基板曲げ強度試験の結果を試験数20個の平均値として、また接着強度試験の結果を同様に試験数20個の平均値として示す。また、図2に、熱衝撃試験の結果を試験数100個中のクラック発生個数として示す。なお、図1および図2中の○印および△印の傍らに付した数字1~11は、表1に示すガラスフリット組成の試料No.を表す。

【0024】図1に示す通り、ガラスフリット中の Bi_2O_3 含有量を4.0~30.2重量%とすることにより、基板曲げ強度および接着強度を向上させることができる。そして、特に、 Bi_2O_3 の含有量を8.5~21.3重量%とすることにより、基板曲げ強度を大幅に向上させることができる。また、図2に示す通り、同様に Bi_2O_3 含有量を4.0~30.2重量%とすることにより、熱衝撃試験後のクラックの発生個数は激減しており、耐熱衝撃性を向上させることができる。

【0025】また、ガラスフリットの組成中にZnOが含まれる(試料No.10、試料No.11)と、基板曲げ強度および耐熱衝撃性が大幅に低下する。これはガラスフリット中のZnO成分とセラミックの反応によると考えられる。したがって、ガラスフリット中の不純物としてのZnOの量は極力少なくし、好ましくは0.1重量%以下に抑える必要がある。

【0026】なお、上記実施例においては、95Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -5PbTi O_3 を誘電体主成分とする積層セラミックコンデンサの場合について説

5

明したが、本発明はこれのみに限定されるものではない。

【0027】即ち、種々のセラミック誘電体からなる積層セラミックコンデンサについて、その中でも特に、 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 系、 $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ 系、 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 系、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系等の酸化鉛を含有したセラミック誘電体からなる積層セラミックコンデンサについて、同様の効果を得ることができる。

【0028】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の導電性ペーストを用いて積層セラミックコンデンサの外

(4)

6

特開平8-7645

部電極を形成することにより、その構成ガラスフリットのセラミックとの反応が抑えられる。したがって、積層セラミックコンデンサ素体が反応によって過度に変質して本来の特性を失ったり、めっき液が侵入しやすくなることがない。

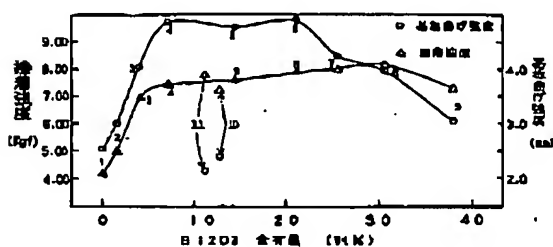
【0029】このため、形成した外部電極の接着強度が強く、耐熱衝撃性に優れた、さらに回路基板に実装した後の基板曲げに強い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】ガラスフリット中の Bi_2O_3 量と外部電極の接着強度、基板曲げ強度との関係を示すグラフである。

【図2】ガラスフリット中の Bi_2O_3 量と耐熱衝撃性との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

